

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225610

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/30	MHD		C 0 8 F 8/30	MHD
8/12	MGH		8/12	MGH

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-346485

(22) 出願日 平成7年(1995)12月11日

(31) 優先権主張番号 特願平6-333141

(32) 優先日 平6(1994)12月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 田中 孝二

岡山県岡山市益野町432番9号

(72) 発明者 西田 良祐

岡山県邑久郡長船町土師122-2

(72) 発明者 山本 葉子

岡山県岡山市金岡東町3丁目1番10号

(54) 【発明の名称】 高吸放湿性微粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 吸湿性と放湿性を有し繰り返し使用に耐える、微粒状の高吸放湿性微粒子及び該微粒子の製造方法を提供する。

【構成】 ヒドラジン架橋による窒素増加量及びニトリル基変性による塩型カルボキシル基を特定に調整したアクリロニトリル系重合体微粒子であり、ヒドラジン架橋処理、加水分解処理、及びカルボキシル基への塩型への転換でなる。

【効果】 繰り返し使用可能な微粒状の吸放湿性微粒子が得られる。

TEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0~15.0重量%である架橋アクリロニトリル系重合体微粒子であり1.0m mol/g以上の塩型カルボキシル基が導入されてなることを特徴とする高吸放湿性微粒子。

【請求項2】 重合体微粒子の粒子径が10 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載の高吸放湿性微粒子。

【請求項3】 アクリロニトリル系重合体微粒子を、窒素含有量の増加が1.0~15.0重量%になるようヒドラジン処理し微粒子中に架橋結合を導入した後、加水分解反応により、残存しているニトリル基の1.0m mol/g以上を塩型カルボキシル基に化学変換せしめることを特徴とする高吸放湿性微粒子の製造方法。

【請求項4】 微粒子の粒子径が10 μ m以下であることを特徴とする請求項3記載の高吸放湿性微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 水分の吸湿・放湿を可逆的に
行い得て、繰り返し使用にも耐える吸放湿性微粒子及び
その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より空気中の湿気を除去する手段として塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等の吸湿剤が用いられてきたが、これらの吸湿剤は、吸湿量が多く、また吸湿速度も速いが、潮解性があるために、吸湿後液状化して他を汚染したり、成形し難く、再生が困難である等の欠点がある。また、シリカゲル、ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性アルミナ、活性炭等の吸湿剤は、吸湿量が少なく吸湿速度が遅く再生に高温を要する欠点があり、実用化するには問題がある。

【0003】 また、特開平5-132858には高吸放湿性繊維およびその製造方法が記載されているが、繊維状の場合、それ自体の加工性は良いものの、塗料、樹脂等への添加においては均一に混合することが困難であるため、添加剤としては適さない。また工業的に繊維を得ようとする場合、ある程度の繊維径が必要であり、このため表面積はあまり大きくできず、吸放湿速度も遅くなるといった問題がある。さらには、繊維状で反応を行う場合、反応の不均一化が起こり易く、製造コストも高くなるといった問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、吸湿量が多く、容易に乾燥により再生し得、その上粒子径が小さく添加剤として使用したときに被添加物の外観・物性を損なわない高吸放湿性微粒子及びその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上述した本発明の目的は、ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0~15.0重量%である架橋アクリロニトリル系重合体微粒子であって、残存ニトリル基の1.0m mol/g以上が塩型カルボキシル基に変換されてなる高吸放湿性微粒子、及びアクリロニトリル系重合体微粒子を、窒素含有量の増加が1.0~15.0重量%になるようヒドラジン処理し微粒子中に架橋結合を導入した後、加水分解反応により、残存しているニトリル基の1.0m mol/g以上を塩型カルボキシル基に化学変換せしめることを特徴とする高吸放湿性微粒子の製造方法により達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明品は架橋アクリロニトリル系重合体微粒子であるが、その出発アクリロニトリル系重合体微粒子としてはアクリロニトリル（以下、ANという）を40重量%以上、好ましくは50重量%以上含有するAN系重合体により形成された微粒子である。AN系重合体は、AN単独重合体、ANと他のモノマーとの共重合体のいずれでも良く、他のモノマーとしては、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン；（メタ）アクリル酸エステル（なお（メタ）の表記は、該メタの語の付いたもの及び付かないものの両方を表す）；アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー及びその塩；（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有モノマー及びその塩；アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーが挙げられる。

【0007】 出発AN系重合体微粒子を得る方法としては、特に限定はなく利用される用途に応じて、必要とされる粒子径に基づき適宜選択することができる。例えば、ミクロンオーダー以下の極微粒子を得ようとする場合、乳化重合、懸濁沈殿重合、マイクロエマルジョン重合などを用いることができる。また、数100 μ m前後、あるいはそれ以下の粒子を得ようとする場合には懸濁重合などにより該微粒子を得ることができる。なお、吸湿速度を速くし、また添加剤として使用した時に、被添加物の外観・物性に影響を与えないという点からは粒子径が10 μ m以下であるものが好ましい。

【0008】 出発AN系重合体微粒子に、ヒドラジン架橋を導入する方法としては、窒素含有量の増加が1.0~15.0重量%となる手段である限り特に限定はないが、ヒドラジン濃度1%~80%、温度50~120 $^{\circ}$ Cで0.2~10時間処理する手段が工業的に好ましい。ここで、窒素含有量の増加とは原料AN系重合体微粒子の窒素含有量（重量%対微粒子）とヒドラジン架橋AN系重合体微粒子の窒素含有量（重量%対微粒子）との差をいう。なお、窒素含有量の増加が下限に満たない場合は、次工程のカルボキシル基導入のための加水分解により微粒子が水に溶解してしまい、本発明が達成されない。また、上限を超える場合には、次工程で1.0 m mol/g 以上のカ

ルポキシル基を導入することが不可能となり、本発明が達成されない。本発明である該増加が1.0~15.0重量%となる条件については、反応の温度、濃度、時間等の反応因子と窒素含有量の増加の関係を実験で明らかにすることにより、容易に決定できる。ここに使用するヒドラジンとしては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン等が例示される。

【0009】次に、加水分解反応により、ヒドラジン架橋されずに残存しているニトリル基を実質的に消失させ、1.0mmol/g以上の塩型カルボキシル基を導入する方法としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或いは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸または、蟻酸、酢酸等の有機酸を添加し、加熱処理する手段が挙げられる。本発明である塩型カルボキシル基量が1.0mmol/g以上となる条件については、反応の温度、濃度、時間等の反応因子と導入される塩型カルボキシル基量の関係を実験で明らかにすることにより、容易に決定できる。なお、前記架橋結合の導入と同時に加水分解反応を行うことも出来る。ここにおいて、酸で加水分解した場合にはカルボキシル基を塩型に変換する必要がある。

【0010】カルボキシル基を塩型にする方法としては、上述した加水分解粒子を下記に例示する各種の塩型の水酸化物又は塩で処理する方法が好適である。カルボキシル基の塩型としては、Li, Na, K等のアルカリ金属、Be, Mg, Ca, Ba等のアルカリ土類金属、Cu, Zn, Al, Mn, Ag, Fe, Co, Ni等の他の金属、NH₄⁺、アミン等の有機の陽イオンを挙げることか出来る。なお、塩型カルボキシル基が上記下限に満たない場合には高吸放湿性が得られない。塩型は2種以上を混合しても良いことは勿論である。

【0011】本発明における微粒子の粒子径は特に限定はなく、利用される用途に応じて適宜選択することができる。例えば、吸湿速度を速くしたい場合、粒子表面積を大きくとる必要があるため粒子径を10μm以下の極微粒子とすることが好ましく、さらに好ましくは1μm以下した場合良好な結果が得られる。また塗料等への添加剤として使用した時に、被添加物の外観・物性に影響を与えないという点からは粒子径が10μm以下であるものが好ましい。一方、樹脂等へ添加する場合は取り扱い、混練の点から100μm~1000μmが好ましいなど用途によって使い分けることができる。

【0012】このようにして、吸湿率15%以上、好ましくは25%以上を有し、乾燥により容易に放湿・再生する微粒子を提供することが出来る。なお、吸湿率の測定法については実施例の項に記載した。

【0013】

【作用】本発明に係る高吸放湿性微粒子が高吸放湿性を備える理由は、十分に解明するに至っていないが、概ね次のように考えられる。

【0014】即ち、本発明に係る微粒子は、AN系重合体から出発していながら実質的にニトリル基が消失しているところから、ポリマー鎖に結合している側鎖は、ヒドラジンとの反応により生成した窒素を含有する架橋構造と、ニトリル基の加水分解反応により生成した塩型カルボキシル基と考えられる。一般に塩型カルボキシル基は吸放湿性を有するが、この量のみでは当該微粒子の高吸湿性は得られないことから、架橋構造にも吸湿性があると考えられる。さらに吸湿した状態でべとつき感がないのは高度に架橋されているためであろう。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

【0016】なお、塩型カルボキシル基量(mmol/g)、吸湿率は以下の方法により求めた。

【0017】(1) 塩型カルボキシル基量(mmol/g) 十分乾燥した供試微粒子約1gを精秤し(Xg)、これに200gの水を加えた後、50℃に加温しながら1N塩酸水溶液を添加してpH2にし、次いで0.1N苛性ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費された苛性ソーダ水溶液消費量(Ycc)を求め、次式によってカルボキシル基量を算出した。

$$0.1Y$$

$$(\text{カルボキシル基量}) = \frac{0.1Y}{X}$$

$$X$$

別途、上述のカルボキシル基量測定操作中の1N塩酸水溶液の添加によるpH2への調整をすることなく同様に滴定曲線を求めカルボン酸量を求めた。これらの結果から次式により塩型カルボキシル基量を算出した。

$$(\text{塩型カルボキシル基量}) = (\text{カルボキシル基量}) - (\text{カルボン酸量})$$

【0018】(2) 吸湿率(%)

試料微粒子約5.0gを真空乾燥機で70℃、12時間乾燥して重量を測定する(W1g)。次に試料を温度20℃で所定の恒温槽に24時間入れておく。このようにして吸湿した試料の重量を測定する(W2g)。以上の測定結果から、次式によって算出した。

$$W2 - W1$$

$$(\text{吸湿率}) = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

$$W1$$

【0019】実施例 1

AN 490部、P-スチレンスルホン酸ソーダ16部及び水1181部を2l容量のオートクレイブ内に仕込み、更に重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドを単量体全量に対して0.5%添加した後、密閉し、次いで撈拌下において150℃の温度にて23時間重合せしめた。反応終了後、撈拌を継続しながら約90℃まで冷却し、平均粒子径0.2μm(光散乱光度計で測定)の原料微粒子Iの水分散体

を得た。

【0020】原料微粒子Iの水分散体に、浴中濃度が35%となるようにヒドラジンを加え、102℃で2.5時間架橋処理を行った。続いて浴中濃度が10%となるようにNaOHを加え、102℃で5時間加水分解処理を行った後、セルロースチューブに入れて流水中で1週間透析・脱塩し、微粒子No.1の水分散体を得た。

*【0021】原料微粒子Iの水分散体に表1の条件で微粒子No.1と同様の処理を行い、微粒子No.2~12を得た。得られた微粒子No.1~12を105℃で乾燥した後、特性値を試験し、表1に示した。

【0022】

【表1】

例	微粒子 No.	ヒドラジン処理 (%) (℃) (Hr)	NaOH処理 (%) (℃) (Hr)	窒素 増加量 (%)	Na型 カルボキシル基量 (mmol/g)	吸湿率 (%)
本発明例	1	35 102 2.5	10 102 3	3.7	4.5	45
本発明例	2	80 102 3	10 102 3	8.2	1.2	27
本発明例	3	80 55 5	10 102 3	1.2	5.3	48
本発明例	4	7 120 5	10 102 3	2.4	5.4	47
本発明例	5	35 102 2.5	5 102 3	3.7	2.3	30
本発明例	6	35 102 2.5	10 102 0.5	3.7	2.9	35
本発明例	7	2 175 5	15 120 5	1.2	6.0	54
本発明例	8	35 102 2.5	10 75 5	3.7	1.3	22
比較例	9	0.8 102 5	10 102 3	0.2	—	—
比較例	10	35 45 5	10 102 3	0.9	—	—
比較例	11	35 102 2.5	10 50 3	3.7	0.8	17
比較例	12	80 125 5	10 102 3	15.2	0.2	18

※微粒子No.9,10は加水分解時に溶解したため、Na型カルボキシル基量、吸湿率は測定出来なかった。

【0023】本発明の微粒子No.1~8は、優れた高吸湿性の微粒子であることが分かる。これに対して、ヒドラジン処理濃度の低い比較例No.9の生成物、及びヒドラジン処理温度の低い比較例No.10の生成物は、窒素含有量の増加が不足し架橋処理が不十分であるため、加水分解処理時に溶解してしまい、微粒子は得られなかった。また、加水分解処理が不十分である微粒子No.11及び過度の架橋処理の為に加水分解が不十分になる微粒子No.12は、吸湿率が低いものであった。

【0024】実施例 2

実施例1で得られた微粒子No.1のカルボキシル基をH型にし、この水分散体30gを表2に示した塩の5%水溶液1lに温度40℃で5時間浸漬した後セルロースチューブに入れて流水中で1週間透析・脱塩し、微粒子No.13~16の水分散体を得た。得られた微粒子の特性値を試験し、表2に示した。

【0025】

【表2】

微粒子 No.	塩の種類	塩型カルボ キシル基量 (mmol/g)	吸湿率 RH65% (%)
13	LiCl	4.4	44
14	CuSO ₄	4.5	25
15	CaSO ₄	4.5	31
16	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.4	22

【0026】いずれの塩型の微粒子も、高吸湿性を有する微粒子であった。

【0027】実施例 3

実施例1で得られた微粒子No.1 1gを湿度90%の恒温室に24時間放置した後、湿度40%の恒温室に1時間放置、この操作を2回繰り返し、高吸放湿性微粒子の吸放湿性能を調べた。結果を表3に示した。

【0028】

【表3】

湿度 (%)	吸湿率 (%)
90	57
↓	
40	29
↓	
90	56
↓	
40	29

【0029】この結果から、優れた吸放湿性能が有ることが分かる。これに比べ、市販のシリカゲル、ゼオライト等の吸湿剤は、再生に高温を要するものである。

【0030】実施例 4

AN 490部にかえてAN 450部、アクリル酸メチル40部を使用する以外は実施例1と同様にして原料微粒子IIの水分散体を得、これを実施例1の微粒子No.1と同様に処理した。

【0031】得られた微粒子は、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ (光散乱光度計で測定)、窒素増加分3.4%、塩型カルボキシル基 4.5mmol/g で相対湿度65%での吸湿率44%の高吸放湿性微粒子であった。

【0032】実施例 5

メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=70/30

の水溶性重合体300部及びヒドロキシプロピルセルロース60部ならびに硫酸ナトリウム30部を6595部の水に溶解し、攪拌機付きの重合槽に仕込んだ。次にAN2100部及びメチルメタアクリレート900部に2,2'-アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)15部を溶解して重合槽に仕込み、400rpmの攪拌条件下、60℃で2時間重合。重合率87%で平均粒子径 $50\mu\text{m}$ の球状重合体を得た。

【0033】得られた $50\mu\text{m}$ の球状重合体を実施例1の微粒子No.1と同様に処理した結果、平均粒子径 $65\mu\text{m}$ 、窒素増加分3.6%、塩型カルボキシル基 4.8mmol/g で相対湿度65%での吸湿率46%の高吸放湿性微粒子を得ることができた。

【0034】実施例 6

メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=60/40の水溶性重合体450部及びカルボキシメチルセルロース60部ならびに硫酸ナトリウム60部を6415部の水に溶解し実施例1と同様の重合槽に仕込み、60rpmの攪拌条件下次にAN2700部及びスチレン300gにベンゾイルパーオキサイド15部を溶解し、重合温度70℃で重合、重合率90%で平均粒子径 $180\mu\text{m}$ の球状重合体を得た。

【0035】得られた平均粒子径 $180\mu\text{m}$ の球状重合体を実施例1の微粒子No.1と同様に処理した結果、平均粒子径 $220\mu\text{m}$ 、窒素増加分3.0%、塩型カルボキシル基 3.2mmol/g で相対湿度65%での吸湿率41%の高吸放湿性微粒子であった。

【0036】実施例 7

粒子径の違う該高吸放湿性微粒子(RH65%での吸湿率; 43~46%)の水分散体と、住友バイエルンウレタン(株)製ウレタン Desmolac4125を、固形分比が15/85となるよう混合、湿式で成膜し、フィルムNo.1~6を得た。得られたフィルムの引張強さを試験し、表4に示した。なお、参考として微粒子を添加しないフィルム(フィルムNo.7)も作成し、同表に併記した。

【0037】

【表4】

JES: AVAILABLE COPY

例	フィルム No.	平均粒子径 (μm)	引張強さ (N/mm^2)	吸湿率 RH65% (%)
本発明例	1	0.2	30	7.9
本発明例	2	1.3	29	8.0
本発明例	3	6.1	27	7.9
本発明例	4	9.6	27	7.9
比較例	5	15.0	21	7.5
比較例	6	20.5	15	7.4
参考例	7	添加せず	30	1.4

【0038】 得られたフィルムはいずれも相対湿度65%での吸湿率が7~8%と、微粒子を混合していないフィルム30の吸湿率1.4%に比べ、吸湿性の改善されたものであった。この内、本発明の微粒子を添加したフィルムNo.1~4は物性を損なうことなく吸湿性が付与されているのに対して、粒子径の大きい比較例No.5~6のフィルムは引張強さが下がり、フィルム添加剤として不適当であるのが分かる。

【0039】 実施例 8
攪拌数を750rpmに変更したこと以外はすべて実施例5と同様な方法により粒子径30 μm の本発明の高吸放湿性微粒子を得た。この粒子を天然ゴム中へ添加し混練りを行ったところ作業性良好で、高吸放湿性微粒子が均一に分散した表面の平滑な厚み3mmのゴムシートを得ることができた。

【0040】 比較例 8
繊維長54mm、繊維直径18 μm の繊維を実施例1と同様な方法により高吸放湿性を付与する処理を行った。この繊維を実施例8と同様な方法でゴム中に混練したが、繊維がマリモ状のかたまりとなり繊維の分散ができなかったばかりか、得られたシート表面にも繊維の塊が

認められ商品価値の無いものであった。

【0041】 比較例 9

実施例1で得られた、高吸放湿性微粒子を含んだ分散液をスプレードライヤーで乾燥粉末化し、得られた粉末を実施例8と同様にゴム中へ混練を試みた。しかし、粒子が小さすぎ凝集力が大きいため、粉体同士が凝集し、均一に粒子を分散することはできなかった。得られたシートは、粉末が局在化しており、一部粉を吹くような状態が認められ実用性の無いものであった。

【0042】

【発明の効果】 本発明の出現により、粒子径の小さい高吸放湿性微粒子並びに該微粒子を工業的に製造する手段を提供し得た点が本発明の特筆すべき効果である。

【0043】 このようにして得られた高吸放湿性微粒子は、高度に分子間が架橋されているため、吸湿しても粘着性を帯びることもなく、又、飽和吸湿した後も乾燥することによって容易に放湿して再生が出来、繰り返し使用することが出来る。また、微粒子状であり、物質に添加した際その物性や外観を損なわないため、吸放湿性が求められる様々な用途分野に広く用いられる。